

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出版公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-66173

⑬ Int. Cl.

B 05 D 7/14
7/24

差別記号

101 Z 8720-4D
302 Z 8720-4D※

序内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性プレコート金属板およびその製造方法

⑯ 第 類 平2-177489

⑰ 出 願 平2(1990)7月6日

⑱ 発明者 金开洋 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

⑲ 発明者 国喜二 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

⑳ 出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 出願人 日鐵建材工業株式会社 東京都中央区銀座7丁目16番3号

㉒ 出願人 日本バーカライジング 株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号

㉓ 代理人 弁理士 井上 雅生
最終質に統ぐ

明細書

1. 発明の名称

耐熱性プレコート金属板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) フルミドマキ金属板又はアルミニウム板上に下記のA、Bを必須成分とする層が形成されていて、さらにその層の上にS原子を含有する耐熱性樹脂層が形成されていることを特徴とする耐熱性プレコート金属板。

A: チタニウム又はジルコニウムの希土化物からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

B: アミノ基、エポキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

(2) 下記のA、Bを必須成分とする絶縁層をフルミドマキ金属板又はアルミニウム板表面に塗布・乾燥後、その上にS原子を含む耐熱性樹脂を塗布・焼付けすることを特徴とする耐熱性プレ

コート金属板の製造方法。

A: チタニウム又はジルコニウムの希土化物からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

B: アミノ基、エポキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

2. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は有電線品、電器類、自動車等に用いられる耐熱性及び耐酸化性に優れたプレコート金属板及びその製造方法に関するもの。

技術的背景

従来、ポリエーテルサルファン樹脂(以下PEと云う)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(以下PPSと云う)、ポリアミドイミド樹脂(以下PAIと云う)、あるいはシリコン樹脂は、耐熱性、耐塩性に優れているため、電線で、あるいはその他の耐熱性樹脂と混合したのち、プレコート

特開平4-66173 (2)

金属表面塗料として耐熱性に広く用いられている。この耐熱性を目的とする用法の金属板としては、ステンレス鋼板、アルミマッキ鋼板、アルミニウム板、ティンフリースティール板などが用いられている。

しかし、これらを密着層とする塗装鋼板は、塗料の一次あるいは二次の密着性が必ずしも充分ではなく、従って、これらの密着性を改善するためには、

(1) クロメート処理、リン酸クロメート処理、複合酸化物処理などの前処理を施す（例えば、特開昭59-191767号、特開平2-32500号、及び特開平1-237384号）。

(2) 金属板表面を物理的に研磨する。

等の方法がとられてきた。

発明が解決しようとする課題

しかし、上述した(1) (2) の方法では一次密着性は改善されるが、二次密着性が不充分であり、さらに該選択の施されていない(2) の方法においては耐水性も悪しく低下する。

本発明等の発明にも生まれており、金属板表面のエッチング効果を促進させることによって並列密着性の向上に寄与している（特公昭60-22067号）。

本発明は、これらの既知の技術に基づき、前記課題を解決するための最適解を求めて成し得たものである。

すなわち、第一は、アルミマッキ金属板又はアルミニウム板上に下記のA、Bを必須成分とする層が形成されていて、さらにその層の上にS原子を含むする耐熱性樹脂層が形成されていることを特徴とする耐熱性プレコート金属板であり、第二は、同じく下記のA、Bを必須成分とする処理液をアルミマッキ金属板又はアルミニウム板表面に塗布・乾燥後、その上にS原子を含むする耐熱性樹脂を塗布・焼付けすることを特徴とする上記第一の発明である耐熱性プレコート金属板の製造方法である。ただし、

A：チタニウム又はジルコニウムの無機化合物からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

本発明は、これらの問題を解決し、優れた耐熱性、並列密着性をもつプレコート金属板及びその製造方法を提供することを目的としている。

図面を示すための手段

シランカップリング剤は、ガラスや金属板等の無機質と結合する官能基としてのOR基（メチル基、エトキシ基等）が加水分解を受け、無機質面とオキサン結合（M-O-Si）をつくる一方、特定の官能基（ビニル基、エボキシ基、メルカプト基、アミノ基等）が有機官能基をもつ樹脂や有機質と反応することによって無機質と有機質の架橋を行なうと云われている。

例えばオタヌコ酸処理プラスチックの分野では、ガラス板の表面をジランカップリング剤で処理することによって樹脂とプラスチックとの間の架橋を行ない、強度を高めるなどの技術がすでに開示されている（Journal of Colloid and Interface, Vol. 88, No. 1, March 1982）。

一方、芳香化合物は従来の塗装的処理であるリソ酸鉄鉱処理、リン酸鉄鉱処理、ニッブル酸鉄鉱

B：アミノ基、エボキシ基、又はメルカプト基を含むシランカップリング剤からなる群の中から選ばれた1種または2種以上のもの

である。

以下本発明を作用とともに詳細に説明する。

作用

本発明者は、耐熱性プレコート金属板の並列密着性向上のために、シランカップリング剤に芳香イオンを含有させたものを適用することを考え、実験を行った。その結果、特定の金属板表面上に特定のシランカップリング剤に芳香イオンを含有した層が形成し、さらにその上に特定の樹脂層を形成すると並列密着性が向上することを見いだした。すなわち、アルミマッキ金属板やしくはアルミニウム板の上に、アミノ基、エボキシ基、又はメルカプト基を有するシランカップリング剤に芳香イオンを含有させたものを塗布し、その上にS原子を含むする塗料を塗布・焼付けした塗装板は優れた並列密着性、耐熱性を有す

特開平1-66173(3)

ることで見いだして、本発明を元とした。

ここで、アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピル・メチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)ヨウアミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン、ヨウグリシドキシプロピル・メチルジメトキシシラン、2-(3,4-ジボキシシクロヘキシル)エテルトリメトキシシラン、また、メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、例えば、3-メルカプトプロピル・トリメトキシシランがある。

一方、芳香イオシンを導入させるために用いるテタニウム、ジルコニウムの希釈化合物としては、ナテン希釈水素酸、ナテン希釈アンモニア、ジルコン希釈水素酸、ジルコン希釈アンモニアがあり、また、チタニウムまたはジルコニウムの金属、酸化物、水酸化物、炭酸アンモニウム等、あるいは

また、この表面処理液は水溶液で、必要に応じてシランカップリング剤の水中における可溶化剤、安定化剤としてメタノール、エタノール、ブロバノール等のアルコール類を添加する。なお、この表面処理液を塗布したときのシランカップリング剤の付着量は10~300mg/m²の範囲である。

さらに、シランカップリング剤についても、また、希釈化合物についても2種以上混合することができる。その場合の混合比は特に規定するものではない。

以上述べてきた処理液の塗布方法としては、ロールコーティング、スプレー、ディッピング等の手順を適用可とせ、乾燥は有機溶剤及び水を蒸発させることができれば十分で、常温~300℃の範囲で乾燥を行ふ。乾燥方法は特に規定されるものでなく、大気中に放置した状態での乾燥や回転加熱炉での乾燥などの適当な方法を選択すればよい。

次に、S原子を含むした耐熱性樹脂とはPPS、PPSなどであり、これらは樹脂でも他の樹脂と

有機化合物を発熱と反応させ、ナタニウムまたはジルコニウムの希釈化合物として水溶化させて使用することもできる。

本発明の方針における表面処理液中のシランカップリング剤の濃度は、0.5~100g/L、好ましくは、1~50g/Lである。0.5g/L未満では、シランカップリング剤の効率が認められなくなり、100g/Lを越えるとシランカップリング剤の効率をそれ以上向上させることは期待できず、しかも経済的ではない。此二成分でおもチタニウム又はジルコニウムの希釈化合物の濃度は、チタニウム又はジルコニウム換算で0.01~5g/L、好ましくは0.03~1.0g/Lである。0.01g/L未満ではチタニウムまたはジルコニウムの希釈化合物の効率は認められなくなり、5g/Lを越えるとシランカップリング剤の場合と同様に経済的ではない。シランカップリング剤とチタニウム又はジルコニウムの希釈化合物との比率は(10~200):1(チタニウム又はジルコニウム換算値)、好ましくは(20~100):1である。

混合して使用してもよい。混合する樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂(PTFE)や四フッ化ステレン・六フッ化ブロビレン共重合樹脂(PEP)等のフッ化オレフィン系樹脂があり、この場合は並巻密着性・耐熱性に加え優れた柔軟性、耐溶性を有すことができる。また、並巻密着性・耐熱性のみ要求されるのであれば、PEI等がある。S原子を含むした樹脂とそれに並巻する樹脂との密合比は目的に応じて調整するのが好ましい。

該塗料は、スプレー、ロールコート、テロールコート等のいずれの塗装方法でも適用でき、乾燥温度は通常70~100℃の範囲になるよう強制するのが、耐熱性、耐食性、加工性の点から好ましい(特開昭51-141767号)。また、接着けん化条件は、樹脂の性質や要求性能によって決められること、板温150~300℃で20~300秒とするのが一般的である。

実施例

第1実験(その1)及び(その2)に、各種高分子

特開平4-66173 (4)

体に高つきバーコーターにて塗装を行った時のサンプルの仕様試験結果を一覽表として記した。ここではアルミノック鋼板またはアルミニウム板を基材として用いた。まず、約アルカリ脱脂による表面処理を行った。その後、前処理として後述のいずれかの處理液にさらし間接浸没した後ロール乾燥を行い、120℃の加熱で30秒間乾燥を行った。次に、表に記載した各種塗料を乾燥塗膜厚が10~12μmとなるように塗装し、板温 270℃で焼付けを行った。

この時の前述したシランカップリング剤と沸騰化合物の混合比率は20:1で、シランカップリング剤の付着量は20mg/cm²とし、2種類のシランカップリング剤を混合する場合、あるいは2種類の沸騰化合物どうしを混合する場合の混合比率は1:1とした。

なお、第1表中の前処理焼成段は下記の通りである。

処理液A : 3-アミノプロピル・トリエトキシシラン+ジルコン沸騰化合物

が悪い上、耐水性も非常に悪い（比較例3、6、9）。

なお、第1表に示した物社の試験方法は次の通りである。

まず、50mm×50mmの試料を切り出す。この試料を次の①~④の3ケースについて、下記(1)~(3)の3評価項目を試験し、加えて(4)の耐水性を試験した。

- ①一次耐性：被塗板に肉眼等子を加えていない状態で試験。
- ②二次耐性：被塗水中に2時間浸漬した後に試験。
- ③耐向性：300℃芳団気中に200時間加熱した後で試験。

(1) 耐塩性スリッセン：N Tカーターにて、試料表面に100回の摩擦をカットし、エリクセン試験にて、7mm押し出し後テーピングし、剥離状況を評価する。

○：全く剥離が認められない。
評価基準△：100倍中1個以上コロナ鋼の剥離が発生する。
×：100倍中5個以上の剥離が発生する。

処理液B : コーグリンドキシプロピル・トリメトキシシラン+チタン沸騰化合物

処理液C : 3-メルカプトプロピル・トリメトキシシラン+ジルコン沸騰化合物

処理液D : 3-メルカプトプロピル・トリメトキシシラン+3-グリシドキシプロピル・メチルジメチルシラン+ジルコン沸騰化合物

研磨：住友3M耐熱高張ナイロンタフシにて金属板表面を軽く研磨

クロメート：日本バーカフィーリング四塗ブレコート塗装用被布型クロメート処理「Z M-E1415A」付着量20mg/cm²

結果は、沸騰化合物を含むしたシランカップリング剤を塗布したものは密着性、耐熱性、耐水性とともに優れている（実験例1~24）が、前処理にクロメートを用いた場合及び研磨を施した場合は二次密着性が悪く、研磨に因してはさらに耐水性が非常に悪いことがわかる（比較例1、2、4、5、7、8、10）。また、前処理の場合は密着性

(2) デュポン剤：1/2"の鋼球の下にサンプルを置き、その上に500gののりを50cmの高さから落とさせた後、テーピングして、剥離状況を凹ノ凸両面に対して評価する。

○：全く剥離が認められない。
評価基準△：若干の剥離が認められる。
×：完全に剥離する。

(3) 折り曲げ：サンプルと同板厚の板を1枚及び2枚併せて、180度曲げ試験を行い、曲げ部をテーピングして、剥離状況を評価する。

○：全く剥離が認められない。
評価基準△：若干の剥離が認められる。
×：完全に剥離する。

(4) 耐水性：180℃、80%RHの露団室中にサンプルを240時間放置し、不透明の外観を評価する。

○：異常なし
評価基準△：ブリスター等の異常が見られる。

特開平4-66173 (5)

特開平4-68173(6)

説明の効果

太豪華により得られた質感性アレコード金属板

は耐候性に加え、優れた密着性を有している。

代理人弁理士牙上隼先

第1頁の続き

①Int.Cl.
B 32 B 15/08

識別記号 C 市内整理番号 7148-4F
K 7148-4F

②発明者 川端 伸一 千葉県君津市若津1番地 新日本製鐵株式會社君津製鐵所
内
③発明者 山口 隆則 東京都大田区仲池上2-14-12 日本バーカライジング株
式會社東京事務部技術センター内